

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-51532

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 81/02	L R G	7167-4 J		
77/00	L Q T	9286-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-19507	(71)出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22)出願日	平成4年(1992)1月8日	(72)発明者	柏館 健 福島県いわき市金山町朝日台108-3
(31)優先権主張番号	特願平3-16011	(72)発明者	星野 満 福島県いわき市錦町中央三丁目5-9
(32)優先日	平3(1991)1月14日	(72)発明者	森西 秀次 福島県いわき市錦町堰下55-1
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	川上 進盟 福島県いわき市植田町根小屋25-13

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドとポリアミドよりなる組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリアリーレンスルフィドとポリアミドよりなる組成物の機械的強度を高めることにある。

【構成】 ポリアミドを分散相とし、ポリアリーレンスルフィドを連続相とし、ポリアリーレンスルフィドの少なくとも一部がその芳香環に直接結合する、カルボキシル基、カルボキシル基のアルカリ金属塩及びカルボキシル基のアルカリ土類金属塩より選択される少なくとも一種である変性基を有する。この変性基を基準にしてミリモル単位で表した上記変性基のポリアミド1kgに対する比は10以上とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミドを分散相とし、ポリアリーレンスルフィドを連続相とする組成物において、ポリアリーレンスルフィドの少なくとも一部がその芳香環に直接結合する、カルボキシ基、カルボキシ基のアルカリ金属塩及びカルボキシ基のアルカリ土類金属塩より選択される少なくとも一種である変性基を有し、この変性基を基準にしてミリモル単位で表した上記変性基のポリアミド1kgに対する比を10以上とすることを特徴とするポリアリーレンスルフィドとポリアミドよりなる組成物。

【請求項2】 この変性基を基準にしてミリモル単位で表した上記変性基のポリアミド1kgに対する比を25以上とすることを特徴とする請求項1のポリアリーレンスルフィドとポリアミドよりなる組成物。

【請求項3】 この変性基を基準にしてミリモル単位で表した上記変性基のポリアミド1kgに対する比を40以上とすることを特徴とする請求項1のポリアリーレンスルフィドとポリアミドよりなる組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリアリーレンスルフィドとポリアミドを含有する組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアリーレンスルフィドとポリアミドを混合することは特公昭59-1422号公報により公知である。しかし単にブレンドしただけではポリアリーレンスルフィドの流動性は改良されるものの、ポリアリーレンスルフィドとポリアミドとの相溶性が悪く、成形物の表面状態が悪い。その上、ポリアミドが分散相である場合には通常、単独に比べ機械的強度が低下する。逆にポリアミドが連続相であればポリアリーレンスルフィドに比べて機械的特性、特に靱性を高めることができるが、耐薬品性、耐熱水性に劣るという欠点を有する。

【0003】 特開平2-169667号には変性ポリアリーレンスルフィドとポリアミドとの組成物が開示されている。その変性ポリアリーレンスルフィドはアルキル基置換ジハロ芳香族化合物、ジハロ芳香族化合物及びアルカリ金属硫化物より得たポリアリーレンスルフィドにカルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、エポキシ基、イミド基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を分子内に有する置換オレフィン化合物を反応せしめることにより得たものである。詳細な説明によれば「この変性ポリアリーレンスルフィドの基体となるポリアリーレンスルフィドは芳香環にアルキル置換基を有する構造単位を含むものが必要である。何故なら変性剤の置換オレフィン化合物とポリアリーレンスルフィドの反応は主としてこのアルキル置換基部分で起こるものと考えられ、この変性によりポリアミドとの相溶性が大幅に向上して有用な樹脂組成

物が得られるのである」と記載されている。即ち、置換されるものは芳香環に直接結合するのではなく、アルキル置換基を有する構造単位のアルキル置換基部分に結合するのである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的はポリアリーレンスルフィドとポリアミドよりなる組成物の機械的強度を高めることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記先行技術がポリアリーレンスルフィドを変性するに当たり、アルキル置換基を必須とする考えに対して、本発明はアルキル置換基を必須とすることなくポリアリーレンスルフィドの芳香環に直接変性基を結合することによっても目的を達成できることがわかったことに基づく。

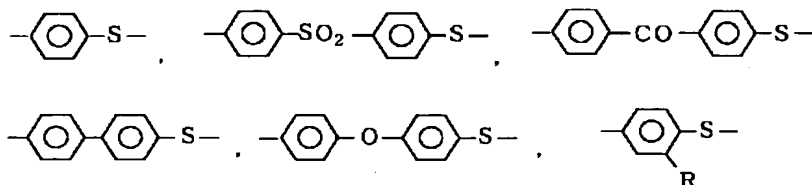
【0006】 即ち、本発明の要旨とするところはポリアミドを分散相とし、ポリアリーレンスルフィドを連続相とする組成物において、ポリアリーレンスルフィドの少なくとも一部がその芳香環に直接結合する、カルボキシ基、カルボキシ基のアルカリ金属塩及びカルボキシ基のアルカリ土類金属塩より選択される少なくとも一種である変性基を有し、この変性基を基準にしてミリモル単位で表した上記変性基のポリアミド1kgに対する比を10以上とすることを特徴とするポリアリーレンスルフィドとポリアミドよりなる組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】 本発明組成物はポリアミドを分散相とし、ポリアリーレンスルフィドを連続相とするものである。逆にポリアミドを連続相とし、ポリアリーレンスルフィドを分散相としたものではポリアリーレンスルフィドを変性しない場合に比し組成物の機械的強度を高めることができない。

【0008】 ポリアミドが連続相をとるか分散相をとるかは周知の通りポリアミドの体積分率によって凡そ決定される。但し、体積分率から判断する限りポリアミドが分散相となる場合であっても、ポリアミドの熔融粘度に対するポリアリーレンスルフィドの熔融粘度の比は大き過ぎるとポリアミドが連続相となる場合もあるので、ポリアミドが分散相を呈するような熔融粘度を選択すべきである。好ましくはポリアミドとポリアリーレンスルフィドとの和に対し、ポリアリーレンスルフィド50～95体積%、より好ましくは50～90体積%である。

【0009】 本発明組成物においてはポリアミドとポリアリーレンスルフィドの他に別の成分を含んでも良い。そのようなものとしてはガラス繊維、炭素繊維等の繊維、エチレングリシジルメタアクリレートの如き樹脂改良剤、タルク、炭酸カルシウム、シリカ等の無機充填材、エラストマー、カップリング剤、滑剤、安定剤、核剤等が例示される。これら添加剤の使用量は通常0～60重量%、好ましくは0～50重量%である。

【0010】かかる組成物を調製するには、特に制限はないが、好適にはポリアリーレンスルフィドとポリアミドをヘンシェルミキサー、タンブラー等により予備混合し、必要があればガラス繊維等の充填剤を加えて更に混合した後、押出機を用いて熔融混練し、ペレタイズする方法が用いられる。



【0013】が好ましいものとして挙げられる。その中でも“—Ar—”としてはフェニレン基、特にパラフェニレン基を主構成要素とするものが好適である。尚ここで主構成要素とするポリマーとは—Ar—S—を1モル（以下、本発明では「モル」の意をこの意味で用いることがある）として計算したときに50モル%以上を意味する。好適には70モル%以上、より好適には90モル%以上のものが用いられる。

【0014】本発明におけるポリアリーレンスルフィドはその少なくとも一部がその芳香環に直接結合する、カルボキシル基、カルボキシル基のアルカリ金属塩及びカルボキシル基のアルカリ土類金属塩より選択される少なくとも一種である変性基を有するものである。

【0015】上記変性基の量はポリアミド1kgに対し、ポリアリーレンスルフィドの変性基を基準にしてミリモル単位で表した比（以下これを単に「変性基比」と略記する）が10以上、好ましくは25、より好ましくは40以上とするものである。尚、この数値は変性基がアルカリ金属或いはアルカリ土類金属の場合にはイオンクロマトグラフィー、カルボキシル基の場合には誘導結合プラズマ発光分析法（ヤナコの製造に係る「MT-5」を使用）により変性基を有するポリアリーレンスルフィドについて定量したものである。

【0016】このような変性基を有するポリアリーレンスルフィドは極性溶媒中において、ジハロゲノ芳香族カルボン酸、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩の少なくとも一種と、ジハロゲノ芳香族化合物及びアルカリ金属硫化物とを重合させることにより得られる。特に顆粒状のものを得ようとするときは例えば特願平2-410082号の同一出願人に係る「ポリアリーレンチオエーテル共重合体の製造方法」により得ることができ、これを援用して記述の一部とする。

【0017】本発明で用いるポリアミドとしては公知のものが使用でき、この中には共重合ポリアミド、混合ポリアミド、半芳香族ポリアミドも含まれる。これらのうち通常はポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロ

【0011】本発明でポリアリーレンスルフィドとは、—Ar—S—（ここで“—Ar—”はアリーレン基を意味する）を主構成要素とするポリマーを意味する。—Ar—S—の例としては、

【0012】

【化1】

ン66）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、これらを主成分とする共重合ポリアミドおよびこれらの混合ポリアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等が有用である。

【0018】

【実施例】

20 【実施例に示す物性の測定法】 溶融粘度：内径1mmφ、L/D=10/1のノズルを装着したキャピログラフ（東洋精機製）に射出成形前のペレットを装填し、温度を310℃とし、剪断速度を1200/秒として測定した単位をポイズとするものである。曲げ特性：ASTM D-790により測定。このうち、強度及び弾性率の単位はkg/mm²、撓みはmmである。アイゾット衝撃強度：ASTM D-256により測定。単位はkgcm/cmである。耐熱性：ASTM D-648による。

30 【0019】

【実施例に用いた組成物の成分】 ポリフェニレンスルフィド（以下、表を含めて「PPS」と略記する）：溶融粘度が500ポイズである呉羽化学工業株式会社製のポリフェニレンスルフィドを使用。

40 【0020】ポリアリーレンスルフィド（以下、表をも含めて「PAS」と略記する）共重合体A：以下の方法に従って得た。チタン内張りオートクレーブに、N-メチルピロリドン（以下「NMP」と略記する）8000g、含水硫化ナトリウム3360g（19.99モル、水分量53.6重量%）、水酸化カルシウム60g（0.81モル）を仕込み、窒素置換した後、徐々に200℃に昇温しながら、水1260gを含むNMP溶液2550gと硫化水素0.50モルを留出させた。ついでp-ジクロロベンゼン2770g（18.84モル）、3,5-ジクロロ安息香酸192g（1.01モル）、NMP3000gを供給し、220℃の温度で6時間反応させた後、さらに水1000g（55.49モル）を圧入し、250℃に昇温して1時間、さらに255℃に昇温して3時間反応させた。

50 【0021】得られた反応混合液から共重合体を分離

し、アセトン洗浄、ついでpH1に塩酸で調整した水中に2時間攪拌しながら浸漬した後、水で洗浄、脱水、乾燥を経てPAS共重合体Aを得た。

【0022】PAS共重合体Aの赤外吸収スペクトルには1700/cmにカルボン酸に基づく吸収が観察され、且つイオンクロマトグラフで求めたカルシウムは70ppm検出されるのみであった。このことから、3,5-ジクロロ安息香酸は確かに共重合されており、且つそのカルボン酸は酸として存在していることが確認された。酸素分析より求めたPAS共重合体A中のカルボン酸変性されたアリーレンスルフィド成分は4.8モル%であった。PAS共重合体Aの融点は281℃、ガラス転移温度は84℃、溶融粘度は160ポイズであった。

【0023】PAS共重合体B：以下の方法に従って得た。チタン内張りオートクレーブに、NMP8000g、含水硫化ナトリウム3360g（19.99モル、水分量53.6重量%）、水酸化カルシウム60g（0.81モル）を仕込み、窒素置換した後、徐々に200℃に昇温しながら、水1260gを含むNMP溶液2400gと硫化水素0.50モルを留出させた。ついでp-ジクロロベンゼン2646g（18.00モル）、3,5-ジクロロ安息香酸384g（2.01モル）、NMP3000gの混合溶液を供給し、220℃の温度で5時間反応させた後、さらに水1000g（55.5モル）を圧入し、255℃に昇温して3時間反応させた。

【0024】得られた反応混合液をPAS共重合体Aと同様に操作して、PAS共重合体Bを得た。PAS共重合体Bの赤外吸収スペクトルには1700/cmに吸収が確認され、且つイオンクロマトグラフで求めたカルシウムは60ppm検出されるのみであった。このことから、3,5-ジクロロ安息香酸は確かに共重合されており、且つそのカルボン酸は酸として存在していることが確認された。酸素分析より求めたPAS共重合体B中のカルボン酸変性アリーレンスルフィド成分は9.5モル%であった。PAS共重合体Bの融点は276℃、ガラス転移温度は80℃、溶融粘度は60ポイズであった。

【0025】PAS共重合体C：以下の方法に従って得た。チタン内張りオートクレーブに、NMP4000g、含水硫化ナトリウム1680g（9.99モル、水分量53.6重量%）、水酸化カルシウム20g（0.27モル）を仕込み、窒素置換した後、徐々に200℃に昇温しながら、水630gを含むNMP溶液1600gと硫化水素0.20モルを留出させた。ついでp-ジクロロベンゼン1385g（9.42モル）、3,5-ジクロロ安息香酸95.5g（0.50モル）、NMP1900gを供給し、220℃の温度で6時間反応させた後、さらに水500g（27.7モル）を圧入し、255℃に昇温して4時間反応させた。

【0026】得られた反応混合液から共重合体を分離し

た後、アセトンで洗浄、ついで水洗、脱水、乾燥を経てPAS共重合体Cを得た。PAS共重合体Cにはカルシウムが8000ppm検出された。一方赤外吸収スペクトルにはカルボン酸に基づく1700/cmに吸収が観察されず、1640/cm付近（ショルダー）と1440/cm付近にカルボキシレートに基づく吸収が観察された。この結果から、3,5-ジクロロ安息香酸は確かに共重合され、且つそのカルボン酸基はほぼ全量カルシウム塩として存在していることが確認された。また、誘導結合プラズマ発光分析から求めたPAS共重合体C中のカルボキシレート変性アリーレンスルフィド成分は4.8モル%であった。PAS共重合体Cの融点は276℃、ガラス転移温度は90℃、溶融粘度は4500ポイズであった。

【0027】PAS共重合体D：以下の方法に従って得た。p-ジクロロベンゼン2770gを2889g（19.65モル）に、3,5-ジクロロ安息香酸192gを38g（0.20モル）に、水酸化カルシウム60gを水酸化ナトリウム8g（0.2モル）に代えた以外はPAS共重合体Aと同様な操作を行なって、PAS共重合体Dを得た。酸素分析より求めたPAS共重合体D中のカルボン酸変性アリーレンスルフィド成分は1モル%であった。PAS共重合体Dの融点は283℃、ガラス転移温度は84℃、溶融粘度は1000ポイズであった。

【0028】ポリアミドA：ナイロン66（ポリプラスチックス（株）製のナイロン1003-2を使用）
ポリアミドB：ナイロン6（東洋紡（株）製T-802を使用）

ポリアミドC：ナイロン46（日本合成ゴム（株）製のTS-300を使用）

ガラス繊維：日本電気硝子（株）製の「ECS-03T」を使用。

【0029】

【実施例1～11、比較例1～7】表（表は明細書末尾に示す）に示す組成物の成分であって、上述の顆粒状のPPSとPAS共重合体及びペレット状のポリアミドを表に示す数値の重量部でヘンシェルミキサーにより均一にドライブレンドし、更にガラス繊維がある場合にはこれにガラス繊維を追加して予備混合した。これを真空乾燥機で70℃、1mmHg abs以下の真空度の下に約7時間乾燥し、ポリアミドその他の水分を十分に除去した。その後、30φの2軸押出機に供給し、290～310℃で溶融混練し、ストランド状に押し出し、カットし、ペレットとした。

【0030】表に示す溶融粘度はこのペレットを用いて測定し、その他はこのペレットを射出成形機に供給し、290～320℃で射出成形し、物性測定用の試験片を得た。射出成形機は東芝製IS-25EP-Vを使用し、保持圧力250～500kg/cm²、金型温度1

45℃、射出圧力1200～1500kg/cm²、射出速度16～30cc/秒、シリンダーセット温度はノズル先端が290℃、H₁が300℃、H₂が290℃、H₃が280℃、H₄が260℃であった。それによる結果は表に示す。この表の中で「相構造」における「連」は連続相を、「分」は分散相を意味する。これは走査型電子顕微鏡により観察した。

【0031】また表中における変性基比は例えば実施例1についてその計算例を示すと次の通りである。用いた量は表よりポリアミド12gに対し共重合体3gであるから、ポリアミド1kgに対しては共重合体Aは250gである。共重合体としては共重合体Aを用いているが、前記した通り、そのカルボン酸変性されたアリーレンスルフィド成分は共重合体中4.8モル%である。ここでのモルは-Ar-S-を1モルとして計算している。したがってカルボン酸変性されたものは16.5gであり、108ミリモルに相当する。

【0032】表において比較例1に対し実施例1、或い

は比較例2に対し実施例2、実施例3、実施例5等を比較することにより明らかなように、共重合体Aが多いほど、強度が増大し、弾性率が低下する。このような関係は比較例7に対する実施例7、実施例8、実施例9等を比較することから他の共重合体B、C、D等においても認められる。かかる効果はPPSが存在しない実施例11のような場合においてもポリアミドが分散相である限り認められる効果である。これに対し、比較例5に対する比較例6との比較から知られるようにポリアミドが連続相であるときにはかかる効果は認められない。

【0033】

【本発明の効果】本発明によるポリアリーレンスルフィド共重合体を用いることによりポリアミドとポリアリーレンスルフィドを含有する組成物は曲げ強度、衝撃強度等を高めることができる。

【0034】

【表1】

表 1

組成物の構成 (重量部)										組成物特性						
PPS (重量部)	P	A		S	ポリアミド			溶(ポリアミド) (重量部)	曲げ特性			7/16mm衝撃強 度(kgcm/cm)		耐熱性 ℃		
		共	重 合 体		相 構 造	種 類	量 (重量部)		相 構 造	強度 kgcm/cm	弾 性 率 kgcm/cm	撓 み mm	ノ ツ チ な し		ノ ツ チ あ り	
比較例 1	48	-	0	-	連	A	12	分	40	1080	24.3	1490	6.8	35	6.9	266
比較例 1	45	A	3	108	連	A	12	分	40	1070	26.5	1480	7.6	49	7.9	267
比較例 2	36	-	0	-	連	A	24	分	40	980	23.1	1390	6.9	32	7.3	265
比較例 2	35	A	1	18	連	A	24	分	40	1000	24.0	1370	7.0	35	7.7	-
比較例 3	33	A	3	54	連	A	24	分	40	1020	25.0	1370	7.2	37	7.9	265
比較例 4	31	A	5	90	連	A	24	分	40	1030	25.8	1350	7.4	40	8.2	-
比較例 3	36	-	0	-	連	B	24	分	40	420	25.4	1350	8.4	34	8.9	221
比較例 5	33	A	3	54	連	B	24	分	40	440	26.7	1360	8.9	56	6.9	223
比較例 4	36	-	0	-	連	C	24	分	40	680	24.5	1390	7.8	37	10.7	282
比較例 6	33	A	3	54	連	C	24	分	40	740	25.6	1380	8.1	42	7.0	277

[表 2]

表 1 (続)

組成物の構成（重量部）											組成物特性					
P			A		S		ポリマー		ガラス繊維	溶（ポイス） （重融粘）度	曲げ特性			フィット衝撃強 度 (kgcm/cm)		耐熱性 ℃
PPS （重量部）	種類	共重 （重量部）	変性基比のポリ ア ド1 k gに対する リ モ ル	相 構造	種 類	量 （重量部）	相 構造	強度 kgcm /cm			弾 性 率 kgcm /cm	撓 み mm	ノ ツ チ なし	V ノ ツ チ あり		
比較例5	12	—	0	—	分	A	48	連	40	260	27.1	1210	11.8	78	8.7	255
比較例6	9	A	3	27	分	A	48	連	40	290	23.9	1210	9.5	56	7.2	253
比較例7	60	—	0	—	連	A	40	分	0	310	10.5	335	—	19	1.5	—
実施例7	55	A	5	54	連	A	40	分	0	320	11.2	339	—	25	2.1	—
実施例8	55	B	5	105	連	A	40	分	0	250	11.7	342	—	35	2.6	—
実施例9	55	C	5	54	連	A	40	分	0	350	11.1	325	—	30	2.0	—
比較例10	33	C	3	54	連	A	24	分	40	1060	25.2	1380	7.4	39	7.9	—
比較例11	0	D	36	137	連	A	24	分	40	1160	24.9	1310	7.6	49	7.9	—

組成物の構成 (重量部)